



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 538 189 A2**

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑴ Anmeldenummer: **92810758.0**

⑸ Int. Cl.⁵: **C07C 69/732, C07C 67/03**

⑵ Anmeldetag: **06.10.92**

⑶ Priorität: **15.10.91 CH 3028/91**

⑷ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.04.93 Patentblatt 93/16

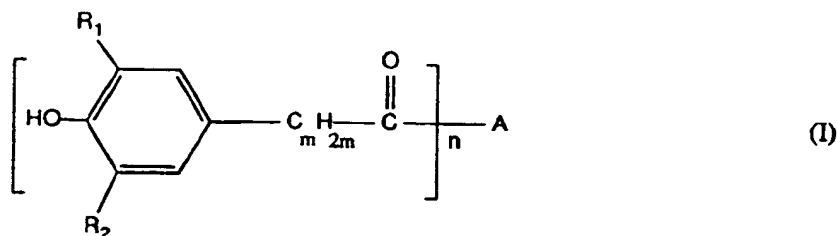
⑹ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI

⑺ Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

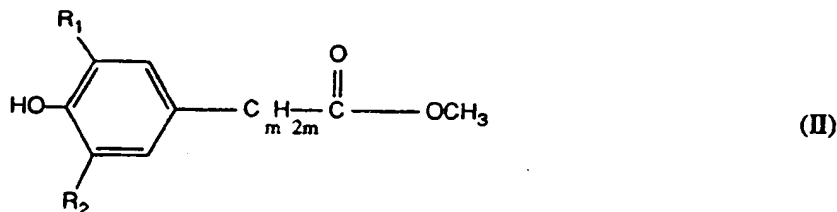
⑺ Erfinder: **Kleiner, Christoph, Dr.**
Grubenstrasse 11B
CH-5262 Frick (CH)
Erfinder: **Evans, Samuel, Dr.**
Route des Carbonnières 17
CH-1723 Marly (CH)
Erfinder: **Schmitt, Ralf, Dr.**
Jakobsweg 10
CH-6140 Bensheim 1 (DE)

⑹ Verfahren zur Herstellung von Hydroxyphenylcarbonsäureestern.

⑺ Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I beschrieben



worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_8 -alkyl sind, m 0, 1, 2, oder 3 ist, n 1 oder 2 bedeutet und A für $n = 1$ OR_3 darstellt, wobei R_3 C_1 - C_{20} -alkyl oder C_6 - C_{12} -Cycloalkyl ist, oder A für $n = 2$ den Formeln $-\text{O}-\text{C}_x\text{H}_{2x}-\text{O}-$ oder $-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ entspricht, x eine Zahl von 2 bis 8 und a eine Zahl von 1 bis 12 ist, indem man eine Verbindung der Formel II



mit einer Verbindung der Formel III



umsetzt, wobei die Umsetzung in Gegenwart eines Aluminiumtrialkoholates oder -phenolates als Katalysator durchgeführt wird.

EP 0 538 189 A2

Jouve, 18, rue Saint-Denis, 75001 PARIS

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxyphenylcarbonsäureestern sowie die Verwendung der eingesetzten Katalysatoren.

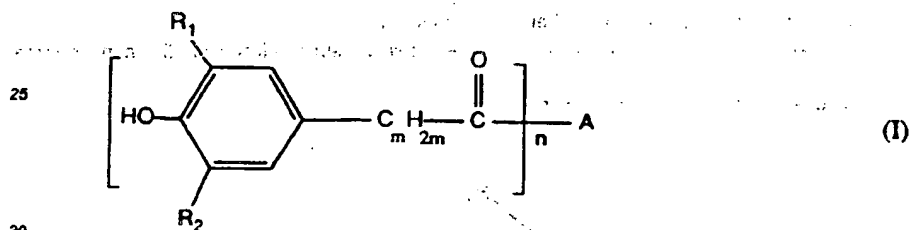
Die unten beschriebenen Hydroxyphenylcarbonsäureester der Formel I werden durch Umesterung nach einer Reihe bekannter Verfahren hergestellt (z.B. US-A-3,330,859; US-A-3,944,594; US-A-4,085,132; US-A-4,228,297; US-A-4,536,593; US-A-4,594,444; US-A-4,618,700; US-A-4,716,244). Diese Verfahren vermögen noch nicht voll zu befriedigen. So sind z.B. die als Katalysatoren eingesetzten Titanverbindungen häufig schwer von der Reaktionsmasse zu trennen; einmal verbraucht, müssen sie oft aufwendig zerstört, mit Hilfsstoffen filtriert und die Filtrationsrückstände einer Deponie zugeführt werden; insbesondere kann es durch Rückstände des Katalysators im Produkt zu unerwünschten Oxidationsreaktionen kommen, die eine Verfärbung der Produkte bewirken.

Es besteht daher weiterhin ein Bedarf an neuen, verbesserten Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen.

Aluminiumalkoholate sind bereits als Veresterungs- und Umesterungskatalysatoren bekannt. Sie wurden z.B. für die Herstellung von β -Phenylpropionsäureallylethern durch Umesterung eingesetzt (FR-A-1.490.341). Diese Verbindungen werden als Duftstoffe für die Parfümindustrie empfohlen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß durch die Anwendung von Aluminiumalkoholaten als Katalysatoren die unten beschriebenen Hydroxyphenylcarbonsäureester sauber, in guten Ausbeuten, ohne Trenn- und Oxidationsprobleme und mit umweltgerechten Hilfsmitteln hergestellt werden können.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I



worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl sind,

m 0, 1, 2, oder 3 ist,

n 1 oder 2 bedeutet und

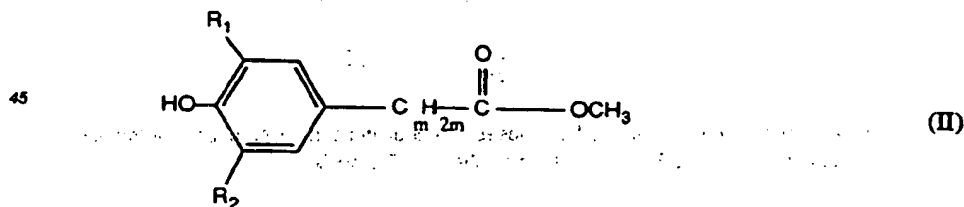
A für $\text{n} = 1$ OR_3 darstellt, wobei

R_3 C_4 - C_{20} -Alkyl oder C_5 - C_{12} -Cycloalkyl ist,

oder A für $\text{n} = 2$ den Formeln $-\text{O}-\text{C}_x\text{H}_{2x}-\text{O}-$ oder $-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ entspricht,

x eine Zahl von 2 bis 8 und a eine Zahl von 1 bis 12 ist,

durch Umsetzung einer Verbindung der Formel II



mit einer Verbindung der Formel III



wobei die Umsetzung in Gegenwart eines Aluminiumtrialkoholates oder -phenolates als Katalysator durchgeführt wird.

Stellen R_1 und R_2 C_1 - C_8 -Alkyl dar, so handelt es sich dabei um verzweigte oder unverzweigte Reste. Beispiele hierfür sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, t-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Hexyl, Heptyl, 3-Heptyl, Octyl, 2-Ethylbutyl, 1-Methylpentyl, 1,3-Dimethylbutyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Methylhexyl, Isoheptyl, 1-Methylheptyl und 2-Ethylhexyl. Für R_3 als C_4 - C_{20} -Alkyl sind Beispiele der obigen Liste ab vier Koh-

lenstoffatomen zu entnehmen, zusätzlich kann R_3 noch z.B. Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Eicosyl, 1,1,3-Trimethylhexyl oder 1-Methylundecyl bedeuten.

Bevorzugt sind für R_1 und R_2 Alkylreste mit 1-4 C-Atomen. Beispiele für sind obiger Liste zu entnehmen. R_3 als C_5 - C_{12} -Cycloalkyl kann z.B. Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl oder Cyclododecyl sein; Cyclopentyl und Cyclohexyl sind bevorzugt, insbesondere Cyclohexyl.

Bevorzugt ist R_3 höheres Alkyl, z.B. C_8 - C_{20} , besonders bevorzugt i-Octyl oder n-Octadecyl. Als Isooctyl wird 2-Ethylhexyl bezeichnet.

Vorzugsweise steht x für 4 bis 8 und a für 1 bis 4.

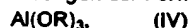
Das Verfahren wird bevorzugt zur Herstellung von Verbindungen der Formel I angewandt, worin m für 2 steht.

Besonders bevorzugt werden Verbindungen der Formel I hergestellt, worin R_1 und R_2 tert-Butyl darstellen, R_3 für $n = 1$ n-Octadecyl oder i-Octyl ist und A für $n = 2$ die Gruppe $-\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-$ darstellt.

Ganz besonders bevorzugt werden Verbindungen der Formel I hergestellt, worin R_1 für Methyl, R_2 für tert-Butyl stehen, $n = 2$ ist und A der Formel $-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ entspricht.

Die erfindungsgemäße Verbesserung des Verfahrens besteht in der Anwendung von Aluminiumtrialkoholaten und -phenolaten als Katalysatoren. Die Erfindung betrifft daher auch die Verwendung von Aluminiumtrialkoholaten und -phenolaten als Katalysatoren bei der Herstellung von Verbindungen der Formel I durch Umsetzung von Verbindungen der Formel II mit Verbindungen der Formel III.

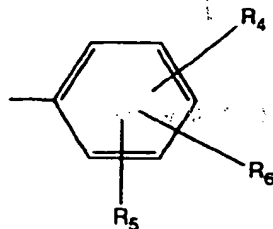
Als Katalysatoren kommen in Frage Verbindungen der Formel IV



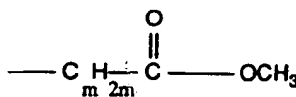
wobei R ein aliphatischer oder aromatischer Rest sein kann.

zweckmäßige aliphatische Reste sind unsubstituiertes oder OH-substituiertes C_1 - C_6 , insbesondere C_1 - C_4 -Alkyl.

Als aromatischer Rest entspricht R der Formel

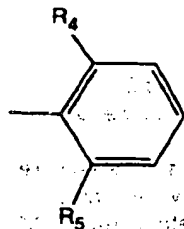


worin R_4 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, besonders Methyl oder tert-Butyl, bedeuten und R_6 für Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel



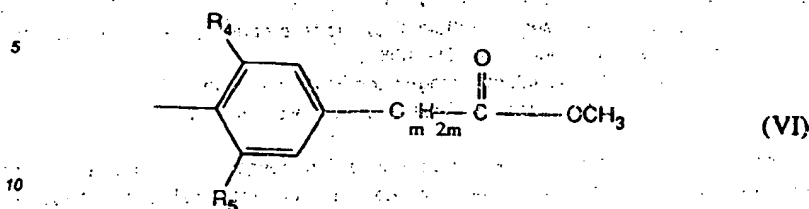
steht, wobei, wenn R_6 nicht Wasserstoff ist, dieses in 4-Stellung zum O-Atom angeordnet ist.

Als aromatischer Rest ist R bevorzugt ein solcher der Formel V



(V)

oder es entspricht z.B. der Formel VI,



wobei in Formel VI R_4 und R_5 vorzugsweise von Wasserstoff verschieden sind.

Als aliphatischer Rest ist R bevorzugt Methyl, Ethyl, Isopropyl oder 2-Hydroxybutyl, besonders bevorzugt Isopropyl.

Besonders vorteilhaft ist die Verwendung einer Mischung von 65% Aluminiumtriisopropylat, 30% Siedegrenzbenzin, 4% Isooctanol und 1% Isopropanol als Katalysatorzubereitung.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in einem inerten organischen Lösungsmittel durchgeführt werden, beispielsweise in aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Cyclohexan, Decalin, Petrolether oder Mischungen davon bzw. Benzol, Toluol oder Xylol(en).

Die Reaktionspartner der Formeln II und III werden zweckmäßig zur homogenen Schmelze gebracht, bevor der Katalysator zugegeben wird. Bevorzugt werden sie unter vermindertem Druck (beispielsweise zwischen 2 und 200 mbar, vorteilhaft bei 20 mbar) erhitzt, bis eine Schmelze vorliegt. Dies dient auch der Vortrocknung der Reaktionspartner. Empfehlenswerte Temperatur dafür ist z.B. 80-90°C.

Der Katalysator wird dem Reaktionsgemisch zweckmäßig in Mengen von 0.05 bis 10 mol%, bevorzugt von 0.05 bis 5 mol%, besonders bevorzugt 0.1 bis 2 mol%, bezogen auf die Verbindungen der Formel II, zugegeben.

Übliche Operationen wie Rühren des Reaktionsgemisches sind von Vorteil.

Die Reaktionstemperatur liegt zweckmäßig bei 120 bis 200°C, bevorzugt bei 140 bis 180°C, besonders bevorzugt bei 150 bis 170°C.

Die Reaktionszeit kann in weiten Grenzen schwanken und liegt im allgemeinen je nach Druck und Temperatur zwischen 2 und 12 Stunden.

Der Druck während der Reaktionszeit beträgt zweckmäßig 1 bis 200 mbar, z.B. 1 bis 50, bevorzugt 1 bis 15 mbar. Da während der Reaktion Methanol frei wird, kann der Druck sich im Verlauf der Reaktion ändern. Z.B. steigt er in dem Maße, wie Methanol freigesetzt wird. Ist dieses abgetrennt, so verringert man zweckmäßig den Druck weiter, bis die gegebenenfalls überschüssige Komponente III abgetrennt ist.

Nach beendeter Reaktion wird eventuell aus wäßrigen Verunreinigungen entstandenes Aluminiumhydroxid zweckmäßig abfiltriert.

Zur Entfernung des Katalysators wird dieser im allgemeinen mit einer geeigneten Säure versetzt. Dafür kommen z. B. Essig- und Ameisensäure oder eine Mischung aus beiden in Frage. In einer bevorzugten Ausführungsform arbeitet man mit Essigsäure, und zwar insbesondere mit einem mindestens 3-fachen molaren Überschuß Essigsäure, bezogen auf die Katalysatormenge, um diesen zu Aluminiumacetat umzusetzen. Bevorzugt ist ein 3 bis 6-facher Überschuß, insbesondere ein fünffacher. Dazu ist es zweckmäßig, die Reaktionsmischung 30 Minuten bis 2 Stunden bei 80 bis 110°C mit der Essigsäure zu rühren. Erfolgt die weitere Aufarbeitung mit einem Lösungsmittel, so bleibt der überwiegende Teil des Aluminiumacetats in Lösung, während das Produkt kristallisiert werden kann.

In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform wird der Katalysator mit Ameisensäure zerstört, die vorzugsweise in mindestens dreifachem, bis zu 20-fachem Überschuß (bezogen auf $Al(Pr)_3$) eingesetzt wird. Bewährt hat sich beispielsweise ein zehnfacher Überschuß. Es ist vorteilhaft, das Reaktionsgemisch 1/2 bis 2 Stunden bei 80 - 100°C, bevorzugt bei 90°C mit Ameisensäure zu rühren. Beim Stehenlassen trennen sich die zwei Phasen des Gemischs. Die untere, wäßrige Phase enthält die Ameisensäure und das Aluminiumsalz und ist weitgehend homogen, so daß eine Trennung von der organischen, das Produkt enthaltenden Phase ohne Schwierigkeiten möglich ist.

Bei Kristallisation direkt aus der Schmelze weist das Endprodukt einen erhöhten Aluminiumanteil auf, der bei der Verwendung als Stabilisator für gewöhnlich nicht stört.

Das Produkt der Formel I kann also entweder direkt durch Abkühlen und gegebenenfalls Impfen der Reaktionsschmelze zur Kristallisation gebracht werden, oder die Reaktionsschmelze wird in einem geeigneten Lösungsmittel aufgenommen, abgekühlt und gegebenenfalls unter Impfen kristallisiert. Als Lösungsmittel kom-

men in Frage:

aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Cyclohexan, Decalin, Petrolether oder Mischungen davon; aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol oder Xylol; Alkohole und Alkohol/Wasser-Gemische wie Ethanol (80-100%), Methanol (80-100%) und Isopropanol (80-100%). Bevorzugt sind Alkohol-Wasser Gemische, insbesondere Methanol (80-100%).

In der Regel setzt man ungefähr äquivalente Mengen des Esters II und des Alkohols III ein. Zweckmäßig liegt das Verhältnis Reaktand II pro Äquivalent des Reaktanden III zwischen und 0.8 : 1 und 1.3 : 1, vorteilhaft zwischen 0.85 : 1 und 1.2 : 1.

Besonders hervorzuheben ist die Tatsache, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Verfärbungen in der Reaktionsmasse und in den Produkten vermieden werden. Die eingangs erwähnten Verfärbungsprobleme infolge Oxidation durch Katalysatorrückstände unterbleiben.

Das Verfahren zeichnet sich ferner dadurch aus, daß ein Filtrationsschritt nicht unbegingt vonnöten ist, und daß die Anzahl der NebenkompONENTEN erfreulich gering ist. Allfällige Katalysatorreste stören im Endprodukt für die beabsichtigte Verwendung als Stabilisator nicht. Wird aus Methanol kristallisiert, so verbleiben gewöhnlich weniger als 10 ppm Aluminium im Endprodukt.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Verbindungen der Formeln II, III und IV sind bekannt oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden. In den eingangs zitierten Dokumenten sind Verbindungen der Formeln II und III beschrieben.

Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen der Formel I dienen beispielsweise dem Schutz von thermischem, oxidativem und/oder actinischem Abbau unterliegenden organischen Materialien wie z.B. Kunststoffen und Schmierstoffen und sind zum Teil im Handel erhältlich.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter, ohne sie jedoch zu beschränken. Alle Angaben in Prozenten und Teilen beziehen sich auf das Gewicht, sofern nicht anders angegeben.

Beispiel 1:

Bis[β -(3-tert-Butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure]triethylglykolester

(Verbindung der Formel I, worin R_1 tert-Butyl und R_2 Methyl sind, n und m jeweils 2 sind und A der Formel $-O-(CH_2CH_2O)_2CH_2CH_2O-$ entspricht)

In einem 1 l Sulfurkolben werden 266 g β -(3-tert-Butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl)propionsäuremethylester und 78 g Triethylglykoll vorgelegt. Die Apparatur wird verschlossen, evakuiert und mit Stickstoff entlastet. Anschließend wird bei 90°C und 20 mbar eine Stunde lang getrocknet. Danach werden 1.46 g Aluminiumtriisopropylat zugegeben und auf 3 mbar evakuiert. Dann wird während ca. einer Stunde auf 160°C aufgeheizt, wobei über den mit 60°C warmem Wasser beheizten Rückflußkühler ab ca. 135° das Methanol abgetrieben wird. Dieses Reaktionsmethanol wird in einer Kühlfalle kondensiert. Es werden nach einer Haltezeit von 8 Stunden ca. 35 g erhalten. Die Apparatur wird anschließend mit Stickstoff entlastet und die Reaktionsmasse während 30 Minuten mit 6 ml Essigsäure bei 100°C verrührt. Dann wird filtriert und aus 360 ml 80%igem Methanol kristallisiert. Ausbeute: 282 g (90%), Smp. 78-79°C, weißes Pulver.

Beispiel 2: β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäurestearylester

(Verbindung der Formel I, worin R_1 und R_2 tert-Butyl sind, n = 1 und m = 2 sind, und A für $-O-C_{18}H_{37}$ steht)

202 g β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäuremethylester und 185 g Stearylalkohol (trocken) werden vorgelegt und bei 80°C und 200 mbar geschmolzen. Wenn alles geschmolzen ist, wird das Vakuum mit Stickstoff gebrochen und es werden 1.4 g Aluminiumtriisopropylat zugegeben. Es wird auf 3 mbar evakuiert und binnen einer Stunde auf 170°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wird 3 Stunden gerührt. Die mit Essigsäure angesäuerte Reaktionsschmelze wird zur Kristallisation stehen gelassen oder in Methanol (97%) aufgenommen und kristallisiert. Ausbeute 95.5%; Smp. 53°C.

Beispiel 3: Bis[β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure]hexandiolester

(Verbindung der Formel I, worin R_1 und R_2 tert-Butyl sind, n und m = 2 sind und A die Gruppe $-O-(CH_2)_6-O-$ darstellt)

320 g β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäuremethylester und 64 g Hexandiol (trocken) werden vorgelegt und bei 80°C und 200 mbar geschmolzen. Wenn alles geschmolzen ist, wird das Vakuum mit Stickstoff gebrochen und es werden 2.2 g Aluminiumtriisopropylat zugegeben. Es wird auf 3 mbar evakuiert und binnen einer Stunde auf 150°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wird 5 Stunden gerührt. Die mit Essigsäure an-

gesäuerte Reaktionsschmelze wird in Methanol(97%) aufgenommen, mit 5% Wasser versetzt und kristallisiert. Ausbeute 90%; Smp. 103-108°C.

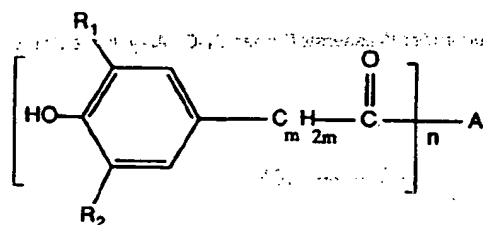
Beispiel 4: β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäureisooctylester

(Verbindung der Formel I, worin R_1 und R_2 tert-Butyl sind, $n = 1$ und $m = 2$ sind, und A für $-O-C_8H_{17}$ steht)
 393 g β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäuremethylester und 201.1 g wasserfreies ($H_2O < 0.1$ Gew.-%) Isooctanol werden vorgelegt. Anschließend wird die Reaktionsmasse geschmolzen, wobei die Temperatur 70°C erreicht. Nun werden 4.5 g Aluminiumtriisopropylat als Feststoff zugegeben. Die Apparatur wird verschlossen, evakuiert und mit Stickstoff entlastet. Nach der Katalysatordosierung wird auf die Reaktionstemperatur von 150 bis 160°C aufgeheizt. Das entstehende Methanol wird bei zunehmend gesteigertem Vakuum (bis 20 mbar) vollständig abdestilliert. In der Destillationsvorlage werden insgesamt 43.1 g Methanol abgetrennt. Nach einer Reaktionszeit von ca. 5 Stunden wird das überschüssige Isooctanol bei einem allmählich gesteigerten Vakuum von 5 bis 1 mbar fast vollständig abdestilliert. Es kann ohne Qualitätseinbußen rezykliert werden. Die verbleibende Reaktionsmasse wird auf eine Innentemperatur von 90°C abgekühlt und mit 171.8 g Ameisensäure (6%ig) versetzt, eine halbe Stunde lang bei 90°C gerührt und zur Phasentrennung eine weitere halbe Stunde stehen gelassen. Die Ameisensäure und Aluminiumsalze enthaltende untere, wäßrige Phase ist weitgehend homogen und wird von der organischen, das Produkt enthaltenden Phase getrennt. Aluminiumsalze bleiben durch die vorgelegte Ameisensäure in der wäßrigen Phase gelöst. Anschließend wird die organische Phase bei 90°C zweimal mit jeweils 170 g Wasser nachgewaschen, trockendestilliert und über einen thermostatisierten Linsenfilter filtriert.

Ausbeute 99.5%; n_D^{20} 1.499.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I



(I)

worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl sind, m 0, 1, 2, oder 3 ist,

n 1 oder 2 bedeutet und

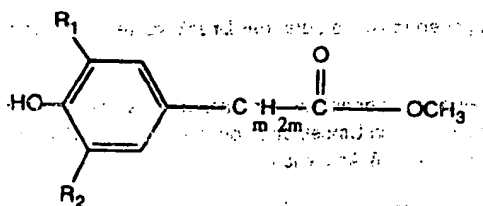
A für $n = 1$ OR_3 darstellt, wobei

R_3 C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_6 - C_{12} -Cycloalkyl ist,

oder A für $n = 2$ den Formeln $-O-C_xH_{2x}-O-$ oder $-O(CH_2CH_2O)_aCH_2CH_2O-$ entspricht,

x eine Zahl von 2 bis 8 und a eine Zahl von 1 bis 12 ist,

durch Umsetzung einer Verbindung der Formel II



(II)

mit einer Verbindung der Formel III



dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Gegenwart eines Aluminiumtrialkoholates oder -phenolates als Katalysator durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß m für 2 steht.

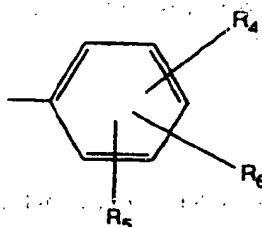
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R_1 und R_2 C_1 - C_4 -Alkyl sind.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R_3 C_6 - C_{20} -Alkyl ist, x 4 bis 8 ist und a 1 bis 4 bedeutet.

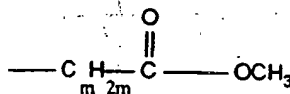
5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß R_1 und R_2 tert-Butyl darstellen, R_3 für $n = 1$ n-Octadecyl oder i-Octyl ist und A für $n = 2$ die Gruppe $-O-(CH_2)_6-O-$ darstellt.

6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß R_1 für Methyl und R_2 für tert-Butyl stehen, $n = 2$ ist und A der Formel $-O-(CH_2CH_2O)_2CH_2CH_2O-$ entspricht.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Katalysator der Formel $Al(OR)_3$ eingesetzt wird, worin R die Bedeutung von unsubstituiertem oder OH-substituiertem C_1 - C_6 -Alkyl hat oder ein Rest der Formel



ist, worin R_4 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten und R_6 für Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel



steht, wobei, wenn R_6 nicht Wasserstoff ist, dieses in 4-Stellung zum O-Atom angeordnet ist.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß R unsubstituiertes oder OH-substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl bedeutet.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Aluminiumtriisopropylat als Katalysator eingesetzt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei Temperaturen von 120 bis 200°C durchgeführt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck während der Umsetzung 1 bis 200 mbar beträgt.

12. Verwendung von Aluminiumtrialkoholaten und -phenolaten als Katalysatoren bei der Herstellung von Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 durch Umsetzung von Verbindungen der Formel II gemäß Anspruch 1 mit Verbindungen der Formel III gemäß Anspruch 1.

13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Reaktion der Katalysator durch Zugabe einer Säure, insbesondere Essig- oder Ameisensäure, zerstört wird.

This Page Blank (uspto)

EP 538189
600.460us3

1/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv. 009434495 **Image available**

WPI Acc No: 1993-128009/199316 XRAM Acc No: C93-056839

Hydroxyphenyl carboxylic acid ester prepn. from methyl ester and alcohol - using aluminium tri-alcoholate or phenolate as catalyst giving high yield, used as protective agent for e.g. organic lubricants

Patent Assignee: CIBA GEIGY AG (CIBA); CIBA SPECIALTY CHEM HOLDING INC (CIBA); CIBA GEIGY CORP (CIBA)

Inventor: EVANS S; KLEINER C; SCHMITT R; EVANS C K S; EWANS S

Number of Countries: 016 Number of Patents: 015

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 538189	A2	19930421	EP 92810758	A	19921006	199316 B
BR 9203974	A	19930427	BR 923974	A	19921014	199321
CA 2080429	A	19930416	CA 2080429	A	19921013	199326
CZ 9203106	A3	19930512	CS 923106	A	19921012	199335
TW 212790	A	19930911	TW 92107843	A	19921002	199349
JP 5310640	A	19931122	JP 92303048	A	19921015	199351
EP 538189	A3	19930428	EP 92810758	A	19921006	199401
CN 1071414	A	19930428	CN 92111500	A	19921015	199408
CZ 279447	B6	19950412	CS 923106	A	19921012	199523
SK 9203106	A3	19950208	CS 923106	A	19921012	199525
EP 538189	B1	19960110	EP 92810758	A	19921006	199607
US 5481023	A	19960102	US 92958890	A	19921009	199607
		US 93129789	A	19930930		
DE 59205000	G	19960222	DE 505000	A	19921006	199613
		EP 92810758	A	19921006		
ES 2082433	T3	19960316	EP 92810758	A	19921006	199618
SK 279239	B6	19980805	CS 923106	A	19921012	199840

Priority Applications (No Type Date): CH 913028 A 19911015

Cited Patents: No-SR.Pub; EP 148729; EP 200685; FR 1490341; US 3944594; US 4112240

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 538189 A2 G 7 C07C-069/732

Designated States (Regional): BE CH DE ES FR GB IT LI

JP 5310640 A 6 C07C-069/732

CZ 279447 B6 C07C-067/02 Previous Publ. patent CZ 9203106

EP 538189 B1 G 11 C07C-069/732

Designated States (Regional): BE CH DE ES FR GB IT LI

US 5481023 A 5 C07C-069/76 Cont of application US 92958890

DE 59205000 G C07C-069/732 Based on patent EP 538189

ES 2082433	T3	C07C-069/732	Based on patent EP 538189
SK 279239	B6	C07C-067/02	Previous Publ. patent SK 9203106
BR 9203974	A	C07C-067/48	
CA 2080429	A	C07C-069/732	
CZ 9203106	A3	C07C-067/02	
TW 212790	A	C07C-067/03	
EP 538189	A3	C07C-069/732	
CN 1071414	A	C07C-069/67	
SK 9203106	A3	C07C-067/02	

Abstract (Basic): EP 538189 A

Esters of hydroxyphenyl carboxylic acids, of formula (I) are prepd. by reacting cpds. of formula (II) with cpds. of formula A-(H)_n (III), in presence of an Al trialcoholate or phenolate as catalyst. R₁, R₂ = 1-8C alkyl; m = 0-3; n = 1 or 2; A = OR₃ when n = 1, or = -O-C_xH_{2x}-O- or -O(CH₂CH₂O)_aCH₂CH₂O- when n = 2; R₃ = 4-20C alkyl or 5-12C cycloalkyl; x = 2-8; a = 1-12.

USE/ADVANTAGE - (I) are obtd in high yield, avoiding problems of sepn. and oxidn., and using environment-friendly reagents. (I) protect organic materials, e.g. synthetics and lubricants, against thermal, oxidative, and/or actinic breakdown.

In an example, under N₂, a mixt. of 266g of methyl beta-(3-tert.butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl)propionate and 78 g of triethylene glycol was dried at 90 deg.C and 20 mbars for 1 hr. After addn. of 1.46 g of Al triisopropylate and evacuation to 3 mbars, the mixt. was heated to 160 deg.C during 1 hr. with distn. of methanol. After 8 hrs. the mixt. was stirred with 6 ml of acetic acid at 100 deg.C for 30 mins. Sepn. gave 282 g (90%) of the triethylene glycol ester of bis(beta-(3-tert.butyl-5-methyl-4-hydroxy-phenyl)propionic acid.

Dwg.0/0

Abstract (Equivalent): EP 538189 B

A process for the preparation of a compound of formula (1): in which R₁, and R₂ are each independently of the other C₁-C₈ alkyl, m is 0, 1, 2 or 3, n is 1 or 2, and A, if n = 1, is OR₃, and R₃ is C₄-C₂₀ alkyl or C₅-C₁₂ cycloalkyl, or A, if n = 2, has the formula -O-C_xH_{2x}-O- or O(CH₂CH₂O)_aCH₂CH₂O-, x is number from 2 to 8 and a is a number from 1 to 12, by reacting a compound of formula (II) with a compound of formula III wherein the reaction is carried out in the presence of an aluminium trialcoholate or triphenolate as catalyst.

Dwg.0/0

Abstract (Equivalent): US 5481023 A

A process for the preparation of a compound of formula I, wherein R₁ and R₂ are each independently of the other C₁-C₈ alkyl, m is 0, 1, 2 or 3, n is 1 or 2, and A, if n=1, is OR₃, and R₃ is C₄-C₂₀ alkyl or C₅-C₁₂ cycloalkyl, or A, if n=2, has the formula -O-C_xH_{2x}-O- or -O-(CH₂CH₂O)_aCH₂CH₂O-, x is a number from 2 to 8 and a is a number from 1 to 12, by reacting a compound of formula II with a compound of formula III, A(H)_n. The reaction is carried out in the presence of an aluminium trialcoholate or triphenolate as catalyst.

Dwg.0/0

Title Terms: HYDROXYPHENYL; CARBOXYLIC; ACID; ESTER; PREPARATION;
METHYL; ESTER; ALCOHOL; ALUMINIUM; TRI; ALCOHOLATE; PHENOLATE;
CATALYST; HIGH; YIELD; PROTECT; AGENT; ORGANIC; LUBRICATE

Derwent Class: A25; A60; E14; H07

International Patent Class (Main): C07C-067/02; C07C-067/03; C07C-067/48;

C07C-069/67; C07C-069/732; C07C-069/76

International Patent Class (Additional): B01J-021/02; C07C-069/612;

C07C-069/84; C07C-069/88

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A08-A01; A10-E07C; E10-E02A; E10-E02C; H07-G01;

N05-A

Plasdoc Codes (KS): 0013-0070 0229 0231 1279 1588-1592 1999-2014-2043-2065

2177 2197 2198 2585 2707 2733

1. The first part of the document is a list of the names of the persons who have been named in the document. The names are listed in alphabetical order.

2. The second part of the document is a list of the names of the persons who have been named in the document. The names are listed in alphabetical order.

3. The third part of the document is a list of the names of the persons who have been named in the document. The names are listed in alphabetical order.

4. The fourth part of the document is a list of the names of the persons who have been named in the document. The names are listed in alphabetical order.

This Page Blank (uspto)

5. The fifth part of the document is a list of the names of the persons who have been named in the document. The names are listed in alphabetical order.

6. The sixth part of the document is a list of the names of the persons who have been named in the document. The names are listed in alphabetical order.

7. The seventh part of the document is a list of the names of the persons who have been named in the document. The names are listed in alphabetical order.

8. The eighth part of the document is a list of the names of the persons who have been named in the document. The names are listed in alphabetical order.

9. The ninth part of the document is a list of the names of the persons who have been named in the document. The names are listed in alphabetical order.

10. The tenth part of the document is a list of the names of the persons who have been named in the document. The names are listed in alphabetical order.